

004330387

WPI Acc No: 1985-157265/198526

XRAM Acc No: C85-068965

XRPX Acc No: N85-118487

Chromium mask blank mfr. - by forming light shielding chromium film on one side of transparent substrate by sputtering etc.

Patent Assignee: TOPPAN PRINTING CO LTD (TOPP )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 60090336	A	19850521	JP 83198574	A	19831024	198526 B
JP 92001339	B	19920110	JP 83198574	A	19831024	199206

Priority Applications (No Type Date): JP 83198574 A 19831024

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 60090336	A	3		

Abstract (Basic): JP 60090336 A

Light shielding thin film having metallic Cr as its main ingredient, is formed on one surface of transparent substrate and sputtering is performed onto metallic Cr in an Ar atmos. contg. 10-20 vol.% N2 gas, as vacuum evaporating method of thin film onto transparent substrate.

USE/ADVANTAGE - Physical strength of thin film, particularly adhesive strength of thin film to transparent substrate, is improved, thus a mask superior in practical use is obtd..

In an example, parallel flat sputtering device was evacuated to  $6 \times 10^{-6}$  Torr, and then Ar and N2 were introduced using a flow meter. N2 gas was then introduced little by little to set the atmos. pressure in the device to  $1-3 \times 10^{-3}$  Torr. Borosilicate glass plate of low expansion coefft., was placed in opposition to metallic Cr target as transparent substrate. Sputtering was executed for 10-15 min. to form light shielding Cr thin film 900-1000 Angstroms thick.

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平4-1339

⑬ Int. Cl.<sup>9</sup>

G 03 F 1/08  
C 23 C 14/22  
H 01 L 21/027

識別記号

庁内整理番号

G 7428-2H  
9046-4K

⑭公告 平成4年(1992)1月10日

2104-4M H 01 L 21/30

3 0 1 Z

発明の数 1 (全3頁)

⑮発明の名称 クロムマスクブランクの製造方法

審 判 昭63-8925

⑯特 願 昭58-198574

⑰公 開 昭60-90336

⑱出 願 昭58(1983)10月24日

⑲昭60(1985)5月21日

⑳発 明 者 対 比 地 武 博 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

㉑出 願 人 凸版印刷株式会社 東京都台東区台東1丁目5番1号

審判の合議体 審判長 井 筒 精 三 審判官 板 橋 一 隆 審判官 六 車 江 一

㉒参 考 文 献 特開 昭57-147634 (JP, A)

1

2

㉓特許請求の範囲

1 透明基板の片面に、金属クロムを主成分とする遮光性薄膜を形成してなるクロムマスクブランクの製造方法において、前記透明基板に薄膜を蒸着形成する手段として、金属クロムをターゲットとし、窒素ガスを体積比で10～20パーセント含有するアルゴンガス雰囲気中で行なうスパッタリング法を用いることを特徴とする遮光性クロムマスクブランクの製造方法。

発明の詳細な説明

本発明は、半導体集積回路の製造に用いるフォトマスクやレチクルマスクのためのブランク板の製造方法に関する。

石英や低膨張ガラス、通常ガラスを材質とする透明基板に、金属クロムの遮光性薄膜を形成して、クロムマスクブランクとなし、このブランクに対して光や電子ビームを用いたフォトファブリケーション技術とエッチング技術を用いて遮光性薄膜を所望形状にパターン化し、フォトマスクやレチクルマスクとする。言うまでもなく、フォトマスクやレチクルマスクは、半導体集積回路と同様サブミクロンオーダーの精確なパターン精度が要求されるから、そのブランクと言えど、ピンホール欠陥やパターン欠落事故のないものが厳しく要求される。

通常、金属クロムを透明基板に成膜するプロセスは、真空蒸着法にせよスパッタリングにせよ、

アルゴン等の不活性ガス単独の雰囲気中で行なわれる。しかし、このようにして生成される遮光性薄膜は、物理的強度、特に透明基板に対する接着強度に劣り、製造プロセスやマスク使用中にパターンの欠落事故を招きがちであった。

また、成膜時にアルゴンガスのみならず、少量の酸素ガスも添加することにより、透明基板に対する薄膜の接着強度を若干向上できることも見出されているが、これとても、充分ではなく、アルゴンガス単独によるクロム薄膜と同様、しばしばパターンの欠落事故を起こしていた。

本発明は、以上のような欠点を解消すべく鋭意検討した結果、完成したものであつて、具体的には、透明基板の片面に、金属クロムを主成分とする遮光性薄膜を形成してなるクロムマスクブランクの製造方法において、前記透明基板に薄膜を蒸着形成する手段として、金属クロムをターゲットとし、窒素ガスを体積比で10～20パーセント含有するアルゴンガス雰囲気中で行なうスパッタリング法を用いることを特徴とする。

以下に本発明を詳細に説明すると、スパッタリング法としては、二極スパッター、高周波スパッター、プラズマスパッターなどの種々の方式が採用できるが、特に均一な膜特性を得られるということでは平行平板型のスパッター装置を用いるのが良い。このようなスパッタリング装置内を $10^{-6}$ Torrオーダーの高真空とし、装置内に流量

計を用いるなどして、アルゴンガスと窒素ガスを導入する。ガスを導入した直後の装置内の気圧は、スパッター方式によっても異なるが、 $1 \times 10^{-2} \sim 5 \times 10^{-4}$  Torr、好ましくは  $1 \sim 3 \times 10^{-3}$  Torr 程度に設置すると良い。この時、注意すべきことは、装置内に導入されるガス全量に対する窒素ガスの分量であつて、窒素ガスは、導入されるガスの全体積に対して10~20パーセントを占めるのが適当である。

第1図に、装置内に導入されるガス全量に対する窒素ガスの含有量を横軸にとり、縦軸に得られたクロムマスクブランクの膜強度（接着強度）の変化を示す。なお、膜強度は、HEIDON式引掻試験機にて測定した値であり、遮光性薄膜が耐えられる最大荷重の値が示されている。図から理解されるように、窒素ガスを10パーセント含有させた時点から膜強度が急激に上昇し、15パーセントで最高点に達し、以下は窒素ガスを40パーセントまで増量しても、この最高値を維持する。本発明において、窒素ガスの含有量を20パーセント以下とした理由は、それ以上加えても膜強度が上昇しないということもあるが、その他の理由として、窒素ガス分量が20パーセントを超えると、遮光性薄膜の光学濃度の低下が起こるという理由があげられる。第2図に示すように、窒素ガス分量が20パーセントを超えると、光学濃度（O.D.）が減少することが明瞭である。（なお、第2図の値は、遮光性薄膜の膜厚が900Åのときの値である。）付言すれば、窒素ガス20パーセント以上では、シースルー（See through）性のある薄膜が得られると言える。

以下に本発明の一実施例を述べる。

#### 【実施例】

平行平板型のスパッタリング装置内を6×

$10^{-6}$  Torr まで排気し、流量計を用いて、アルゴンガスと窒素ガスを装置内に導入した。この際、窒素ガスの導入量は、全ガス量に対して、10パーセント、15パーセントおよび20パーセントと、5パーセントきざみに導入して、装置内の気圧を  $1 \sim 3 \times 10^{-3}$  Torr に設定した。

なお、金属クロムターゲットと対向して置かれる透明基板として、硼硅酸塩系の低膨張率ガラス板を用いた。

10 以上のような条件で、スパッタ時間を10~15分間とし、膜厚900~1000Åの遮光性クロム薄膜を形成し、得られたクロムマスクブランクの遮光性薄膜の膜強度と光学濃度を測定したところ、図面の第1図および第2図と全く同様の結果が得られ、膜特性は安定していた。

本発明は以上のようなマスクブランクの製造方法であり、本発明によれば、遮光性薄膜として機械的強度の高いものが得られ、故にマスク製造工程中やマスク使用中に薄膜パターンの欠落するなどの事故が皆無に近い状態となつた。そのほか、本発明のマスクブランクは、ピンホール等の欠陥が稀少であり、しかも硝酸第二セリウム・アンモニウム系のエッチング液に対する腐食特性が良好であるので、マスク製造工程により精度の高いフ

20 オトマスクもしくはレチクルマスクとすることができる。以上のように、本発明のクロムマスクブランクの製造方法は、実用性に富むマスクを提供できる方法であり、極めて優れている。

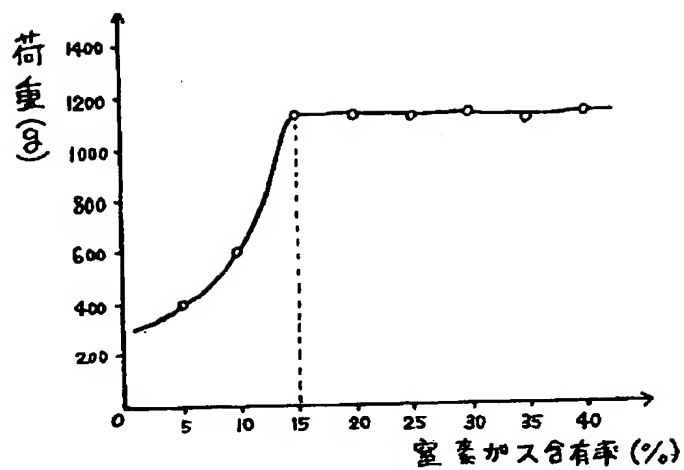
#### 図面の簡単な説明

30 第1図は、本発明のクロムマスクブランクの製造方法において、窒素ガス含有率に対する膜強度の変化を示すグラフ図であり、第2図は、同じく窒素ガス含有率に対する膜の光学濃度の変化を示すグラフ図である。

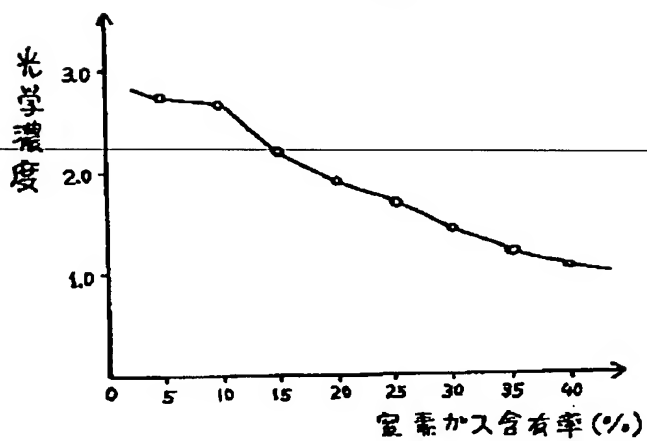
(3)

特公 平 4-1339

第1図



第2図



【公報種別】特許法（平成6年法律第116号による改正前。）第64条の規定による補正

【部門区分】第6部門第2区分

【発行日】平成8年（1996）11月13日

【公告番号】特公平4-1339

【公告日】平成4年（1992）1月10日

【年通号数】特許公報4-34

【出願番号】特願昭58-198574

【特許番号】1940716

【国際特許分類第6版】

G03F 1/08 G 8808-2H

C23C 14/22 8939-4K

H01L 21/027

【F I】

H01L 21/30 502 P 7352-4M

【手続補正書】

1 「特許請求の範囲」の項を「1 透明基板の片面に、金属クロムを主成分とする遮光性薄膜を形成してなるクロムマスクブランクの製造方法において、前記透明基板に薄膜を蒸着形成する手段として、金属クロムをターゲットとし、窒素ガスを体積比で10～20パーセン

ト含有するアルゴンガス雰囲気中で行なう平行平板型のスパッタリング装置によるスパッタリング法を用いることを特徴とする遮光性クロムマスクブランクの製造方法。」と補正する